

## Компјутерски експеримент број 3: Геометријска оптимизација

### Теоријске основе

За дати молекулски систем са  $N$  електрона и  $M$  језгара, временски независна електронска Шредингерова једначина:

$$\hat{H}\Psi_I = E_I\Psi_I$$

има бесконачан број решења која дефинишу стања одређене енергије у којима се систем може наћи. За свако стање постоји одређена енергија  $E_I$  ( $I = 1, 2, \dots$ ) и  $N$ -електронска таласна функција  $\Psi_I(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \equiv \Psi_I(\mathbf{x})$ , где  $\vec{x}_i$  означава просторне и спинске координате појединачног електрона.

Заправо, при писању претходне Шредингерове једначине уведена је Борн-Опенхајмерова (БО) апроксимација. Она има централно место у квантној хемији и готово увек је то прва апроксимација у конкретним израчунавањима. Ова апроксимација омогућава да се кретање електрона и језгара третира одвојено. Она се заснива на чињеници да језгра имају много већу масу од електрона и да се последично крећу много спорије од електрона. Потврђена је чињеницом да се спектри молекула могу доста добро разумети ако се укупна енергија молекула представи у облику електронских и доприноса који потичу од кретања језгара (вибрационих и ротационих).

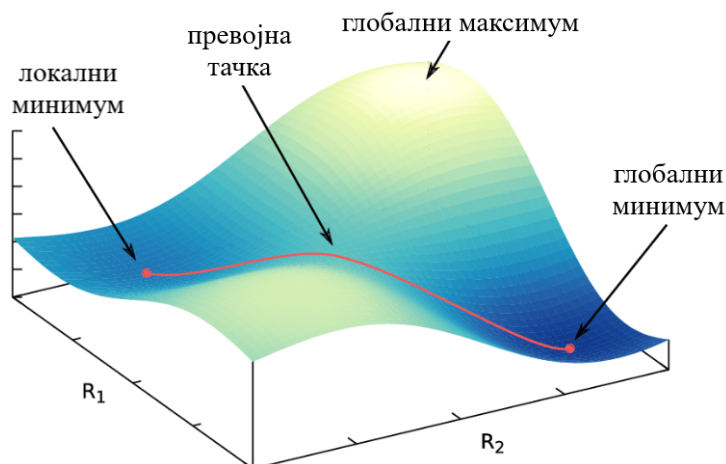
На основу БО апроксимације може се сматрати да у тренутку рачунања језгра мирују са тачке гледишта електронског система и да је потребно решити само електронску Шредингерову једначину (у којој експлицитно фигуришу само координате електрона) при фиксном положају језгара. То, међутим, не значи да је свеједно у ком положају мирују. Као последица, за сваки различит распоред језгара добија се друга електронска енергија и друга електронска таласна функција. Каже се да су укупне енергије и вишеелектронске таласне функције параметарске функције нуклеарних координата  $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M \equiv \mathbf{R}$ :  $E_I(\mathbf{R})$  и  $\Psi_I(\mathbf{x}|\mathbf{R})$ .

### Површ потенцијалне енергије

Функција  $E_I(\mathbf{R})$  се назива „површ потенцијалне енергије“ (енг. *Potential energy surface* - PES), јер ова енергија представља „потенцијалну енергију“ за кретање језгара (заправо она садржи и кинетичку енергију електрона). ПЕС се добија рачунањем енергије у различитим тачкама  $\mathbf{R}$ , и представља вишедимензиону функцију свих степени слободе молекула. За нелинеарне молекуле са  $N$  атома, енергија је функција  $3N - 6$ , а за линеарне  $3N - 5$ , унутрашњих координата. ПЕС се графички може представити само за једну (када се добија тзв. потенцијална крива) или две координате (2Д површ), што представља једно- или дводимензиони пресек енергетске „хиперповрши“.

Типичан пример ПЕС-а је дат на слици 1. Свака тачка одговара једном одређеном распореду  $N$  атома у молекулу тј. одређеној молекулској структури. На датој ПЕС постоје два минимума. Минимум је долина на површи и сваки померај из те тачке води конфигурацији више енергије. Минимум може бити локални или глобални (најнижа енергија на целој површи) и јавља се за равнотежну структуру система. Разли-

чити минимуми одговарају различитим конформерима тј. структурним изомерима у случају једног молекула, или молекулима реактанта и производа код вишекомпонентних система. Тачка која је максимум у једном правцу и минимум у свим осталим правцима назива се превојна тачка првог реда. Она одговара прелазној структури која спаја две равнотежне структуре, или прелазном стању између реактанта и производа у хемијској реакцији (енг. *Transition State* -TS). Превојне тачке вишег реда нису од интереса за хемију.



Слика 1. Шематски приказ површи потенцијалне енергије

### Стационарне тачке

Поједине тачке на површи потенцијалне енергије (то су већ поменути минимуми и превојне тачке првог реда) захтевају посебну пажњу. Оне се једним именом називају *стационарне тачке*. *Геометријска оптимизација* представља потрагу за стационарним тачкама. У њима је први извод енергије (градијент) по свим унутрашњим степенима слободе једнака нули. Енергија одређеног стања молекула,  $E(\mathbf{R})$ , добијена у оквиру БО апроксимације се може апроксимирати Тејлоровим редом око равнотежне структуре  $\mathbf{R}_{eq}$ :

$$E(\mathbf{R}) \approx E(\mathbf{R}_{eq}) + \sum_{i=1}^{3N} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_{eq}) f_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1, j=1}^{3N, 3N} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_{eq})_i H_{i,j} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_{eq})_j + \dots,$$

при чему је градијент дефинисан као:

$$f_i = \left. \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial R_i} \right|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_{eq}},$$

а Хесијан матрица или матрица константни сила као:

$$H_{ij} = \left. \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial R_i \partial R_j} \right|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_{eq}}.$$

Развој функције  $E_I(\mathbf{R})$  у Тејлоров ред до квадратног члана представља тзв. хармонијску апроксимацију. Даље, можемо изабрати да је вредност енергије у минимуму једнака 0, тако да је  $E(\mathbf{R}_{eq}) = 0$ . За стационарне тачке, по дефиницији важи  $f_i(\mathbf{R}_{eq}) = 0$ . Стога, израз за енергију у хармонијској апроксимацији постаје:

$$E^{har}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N,3N} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_{eq})_i H_{ij} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_{eq})_j.$$

Претпоставка је да оваква квадратна форма функције представља адекватан опис ПЕС-а близу стационарне тачке. Како би се одредила природа стационарне тачке разматрају се својствене вредности Хесијан матрице. Шест својствених вредности (или пет код линеарних молекула) ове матрице су једнаке нули и одговарају кретањима језгара које представља транслаторно и ротационо кретање молекула у целини. Да би стационарна тачка била минимум, све остале својствене вредности Хесијана морају бити позитивне.<sup>1</sup> Ово одговара услову да приликом израчунавања нема имагинарних фреквенција. За превојну тачку првог реда постоји тачно једна негативна својствена вредност Хесијан матрице и једна имагинарна фреквенција.

*Напомена:* геометријска оптимизација само тражи стационарне тачке, при чему не даје одговор да ли је добијена структура локални минимум или превојна тачка. Како би се одговорило на ово питање неопходно је израчунати фреквенције у нађеној стационарној тачки.

На крају, треба рећи да постоје различити нумерички алгоритми за налажење стационарних тачака функција више променљивих, попут  $E(\mathbf{R})$ . У сваком случају, оптимизација се одвија итеративно, и завршава када су задовољени одређени критеријуми конвергенције (најчешће су критеријуми да промена енергије између две итерације, максимална вредност градијента, средња квадратна вредност градијената итд. буду мање од неких фиксних вредности). У различитим програмима ови критеријуми су често различити. Такође, може се изабрати и колико су критеријуми оштри, тј. колико су фиксне вредности величина које се пореде мале (што су мање то су критеријуми оштрији). На пример у Орци то су команде: `VeryTightOpt`, `TightOpt`, `NormalOpt`, `LooseOpt`.

<sup>1</sup>Уочите да за једно електронско стање, рецимо основно стање, функција  $E_0(\mathbf{R})$  (тј. површ потенцијалне енергије) може имати више минимума који у хемијском смислу одговарају различитим изомерима датог молекула. Свака стационарна тачка има различиту енергију и најнижа од тих енергија одговара најстабилнијем могућем изомеру.

## Задатак

1. Изабрати најмање пет молекула из експеримента 1, и урадити геометријску оптимизацију (команда `Opt`) користећи ДФТ методу, и то функционал `V3LYP`, са `def2-SVP` базом. Другим речима извршити геометријску оптимизацију на `V3LYP/def2-SVP` нивоу теорије. Најједноставнији инпут би био:

```
!V3LYP def2-SVP OPT
* int 0 1
C   0 0 0   0.00   0.0   0.0
O   1 0 0   1.20   0.0   0.0
H   1 2 0   1.10  120.0   0.0
H   1 2 3   1.10  120.0  180.0
*
```

Након завршене оптимизације поред аутпут фајла (\*.out) добијају се, између осталих, фајлови \*.gbw са орбиталама и \*.xyz са оптимизованом структуром молекула, који се могу користити за следеће инпуте.

2. Упоредити резултате са експерименталним подацима из табеле испод.
3. На основу дужина веза означити везе као хемијски једноструке, двоструке или троструке. Упоредити израчунати ред везе (енг. *bond order* - BO) на основу Мајерове анализе са хемијском природом везе. Графички представити ред везе у зависности од дужине везе за један тип везе (нпр. C-C везу у  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ).
4. У одређеним ситуацијама корисно је графички представити електронску структуру преко локализованих орбитала. Како унитарна трансформација окупираних орбитала не мења укупну таласну функцију, таква трансформација се може извести на канонским орбиталама добијеним у SCF рачуну. Локализоване орбитале су ближе слици орбитала које се најчешће користе у хемији, јер их је лакше класификовати као везе између атома или усамљене парове. Рачунање ових орбитала је лако, у инпут је потребно додати блок `%loc`:

```
!V3LYP def2-SVP
%loc
  LocMet PipekMezey
end
*xyzfile 0 1 h2co_opt.xyz
```

Овде је изабран један од метода (`PipekMezey`) и учитана је структура молекула након оптимизације. За графички приказ ових орбитала у Chemcraft-у, потребно је учитати ове орбитале (`moread`), из фајла који је добијен у претходном рачуну (`% moinp "h2coloc.loc"`) без покретања SCF рачуна (`noiter`):

```
!moread def2-SVP noiter
% output
Print [ P_Basis ] 2
Print [ P_Mos ] 1
end
%moinp "h2co_loc.loc"
* xyzfile 0 1 h2co_opt.xyz
```

Коначно задатак: описати локализоване попуњене орбитале једног изабраног молекула у терминима које се користе у хемији ( $\sigma$ ,  $\pi$  веза између тачно одређених атома или усамљени пар).

5. На основу израчунатих геометријских параметара одредити просечну апсолутну грешку, највећу апсолутну грешку, просечно одступање од експерименталних вредности и стандардну девијацију за дати ниво теорије (наравно за поузданији закључак било би потребно више од пет молекула).

Табела 1. Експерименталне вредности геометријских параметара<sup>1</sup>

Молекул	Веза	Дужина (Å)	Угао	Вредност (°)
CH <sub>4</sub>	rCH	1.094	aHCH	109.47
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	rCC	1.536	aHCH	108.0
	rCH	1.091	aHCC	110.91
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	rCC	1.399	aHCH	117.6
	rCH	1.086	aHCC	121.2
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	rCC	1.203	aHCH	180.0
	rCH	1.063		
H <sub>3</sub> COH	rOH	0.956	aHCH	109.03
	rCO	1.427	aHOC	108.87
	rCH	1.096	dHCOH	180.0
H <sub>2</sub> CO	rCH	1.111	aHCH	116.133
	rCO	1.205	aHCO	121.9
HCOOH	rCO	1.202, 1.343	aOCO	124.9
	rCH	1.097	aHCO	124.1
	rOH	0.972	aHOC	106.3
CO <sub>2</sub>	rCO	1.162	aOCO	180.0
CO	rCO	1.128		
LiH	rLiH	1.596		
LiF	rLiF	1.564		
NH <sub>3</sub>	rNH	1.012	aHNH	106.67
			aXNH	112.15
H <sub>2</sub> O	rOH	0.958	aHOH	104.48
HF	rHF	0.917		
Глицин	rCN	1.469	aCCN	113.0
	rCC	1.532	aCCO	125.0, 111.5
	rCO	1.207, 1.357	aHOC	110.5
	rOH	0.974	aHNC	113.37
	rNH	1.014	aHNH	110.29
	rCH	1.096	aHCH	107.04

<sup>1</sup> Преузето са <https://cccbdb.nist.gov/expdatax.asp>

## Компјутерски експеримент број 4: Релативна енергија изомера

### Теоријске основе

Циљ овог експеримента је да се научи како се проналазе различити минимуми на датој површи потенцијалне енергије, како се одређује њихова природа на основи израчунавања фреквенција и које су хемијске особине различитих минимума.

Као што је познато, на основу Борн-Опенхајмерове апроксимације, укупна енергија  $E_{tot}$  молекула се може представити као сума електронске енергије ( $E_{el}$ ) и доприноса услед кретање језгара, који се могу разложити на транслациону ( $E_{tran}$ ), ротациону ( $E_{rot}$ ) и вибрациону ( $E_{vib}$ ) енергије:

$$E_{tot} = E_{el} + E_{tran} + E_{rot} + E_{vib}$$

Далеко највећи допринос укупној енергији молекула даје електронска енергија,  $E_{el}$ . Она се добија решавањем електронске Шредингерове једначине. Вибрациона енергија се може раставити на део који одговара нултој вибрационој енергији ( $E_{zpv}$ , енг. *zero-point vibrational energy* - ZPVE) када су сви вибрациони квантни бројеви  $\nu_k = 0$  и термалну корекцију ( $E_{vib*}$ ) која потиче од попуњености (на основу Болцманове расподеле) виших вибрационих нивоа молекула. Доприноси транслације, ротације и виших вибрационих стања су често занемарљиви у односу на енергију различитих изомера, али ZPVE корекција може бити значајна. Она се добија из фреквенција вибрација молекула:

$$E_{zpv} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} h\nu_k = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} 100 \cdot hc\tilde{\nu}_k,$$

где су  $\nu_k$  фреквенције у јединицама Hz,  $\tilde{\nu}_k$  таласни бројеви у јединицама  $\text{cm}^{-1}$ , Планкова константа  $h = 6.625 \cdot 10^{-34}$  J/s и енергије се добијају у јединицама J (множењем са  $1000N_A$  добија се у јединицама kJ/mol, где је  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  1/mol Авогадрова константа).

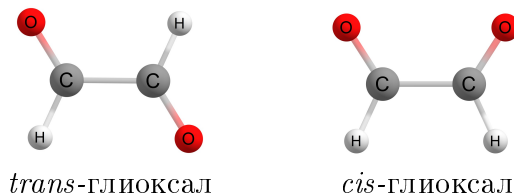
Када се нађу стационарне тачке на ПЕС-у које одговарају различитим изомерима, и одреди њихова природа, може се на основу Болцманове статистике одредити удео ових изомера. Уколико се занемари континуалан карактер ПЕС-а и посматрају само дискретни минимуми, парцијални равнотежни удео  $i$ -тог изомера се може израчунати користећи:

$$F_i = \frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\frac{E_i}{RT}}}{\sum e^{-\frac{E_i}{RT}}},$$

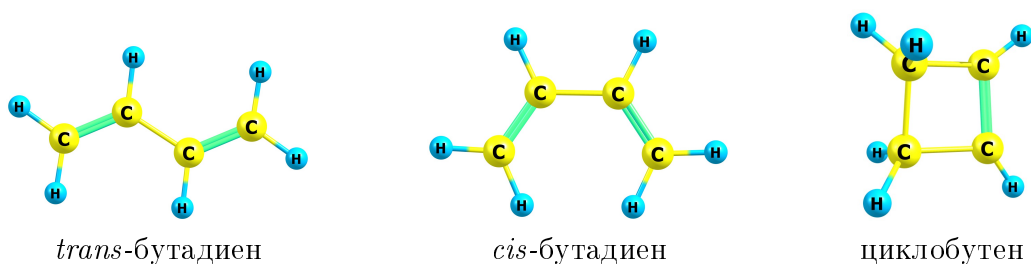
где је  $N_i$  број молекула у облику  $i$ -тог изомера, чија је енергија  $E_i$  у J,  $N$  број свих честица, гасна константа  $R = 8.314$  J/K·mol, и сума укључује све могуће изомере.

## Задатак

1. Написати  $Z$ -матрице за два геометријска изомера (*trans*- и *cis*-) молекула глиоксала  $C_2H_2O_2$ :



- Написати  $Z$ -матрице за три геометријска изомера (*trans*- и *cis*- бутадиен и циклобутен) молекула  $C_4H_6$ :



2. Покренути геометријску оптимизацију свих изомера и наћи стационарне тачке на ПЕС-у оба молекула. Пробати неколико почетних геометрија (мало променити геометрију молекула). Потврдити да су добијене тачке локални минимуми, на основу израчунатих фреквенција. Користити B3LYP/def2-SVP ниво теорије. Напомена: Оптимизација и рачунање фреквенција се може извести у једном рачуну: !B3LYP def2-SVP Opt Freq.
3. На основу хемијске интуиције изабрати почетну структуру која ће конвергирати у превојну тачку првог реда. Користити команду OptTS. Потврдити природу добијене стационарне тачке рачунањем фреквенција.
4. Упоредити енергије изомера са експериментално добијеним вредностима из табеле 2.

Табела 2. Релативне енергије изомера  $C_2H_2O_2$  и  $C_4H_6$  у kJ/mol

	$C_2H_2O_2$	$C_4H_6$
Транс	0	0
Цис	16	17
Цикло		46

5. Да ли укључивање  $E_{zrve}$  значајно побољшава енергије? Упоредити термалну поправку са ZPVE корекцијом. Који допринос је значајнији за релативне енергије изомера?
6. Израчунати парцијалну попуњеност за сваки изомер помоћу Болцманове статистике. Да ли ће се у експерименту нужно опазити оба изомера?